

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

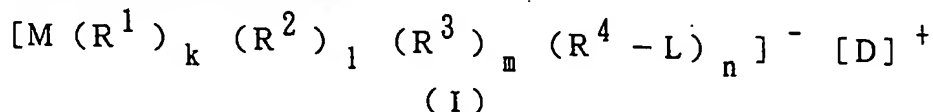


## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C07F 7/02, 7/04, 7/12, 7/18, C08F</b> <b>4/658, 10/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO96/41808</b> <b>(43) 国際公開日</b> <b>1996年12月27日 (27.12.96)</b>
<b>(21) 国際出願番号</b> <b>PCT/JP96/01514</b> <b>(22) 国際出願日</b> <b>1996年6月5日 (05.06.96)</b> <b>(30) 優先権データ</b> <b>特願平7/142145 1995年6月8日 (08.06.95) JP</b> <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> <b>昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]</b> <b>〒105 東京都港区芝大門1丁目13番9号 Tokyo, (JP)</b> <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b> <b>日隈新次 (HINOKUMA, Shinji) [JP/JP]</b> <b>三宅重信 (MIYAKE, Shigenobu) [JP/JP]</b> <b>小野道雄 (ONO, Michio) [JP/JP]</b> <b>稲沢伸太郎 (INAZAWA, Shintaro) [JP/JP]</b> <b>〒870-01 大分県大分市大字中の洲2番地</b> <b>日本ポリオレフィン株式会社 大分研究所内 Oita, (JP)</b> <b>(74) 代理人</b> <b>弁理士 大家邦久, 外 (OHIE, Kunihisa et al.)</b> <b>〒103 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号</b> <b>堀口第2ビル7階 大家特許事務所 Tokyo, (JP)</b>		<b>(81) 指定国</b> <b>JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,</b> <b>IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b> <b>添付公開書類</b> <b>国際調査報告書</b>
<b>(54) Title : IONIC COMPOUNDS AND CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION USING THE COMPOUNDS</b>  <b>(54) 発明の名称</b> イオン性化合物およびその化合物を用いたオレフィン重合用触媒  <b>(57) Abstract</b>  Ionic compounds of the general formula (I): $[M(R^1)_k(R^2)_l(R^3)_m(R^4-L)_n] \cdot [D]^+$ a process for the preparation of the same; a catalytic component for olefin polymerization using the same; and a catalyst for olefin polymerization containing the component. In formula (I), M is a Group 13 element; $R^1$ , $R^2$ and $R^3$ are each pentafluorophenyl or the like; $R^4$ is substituted phenylene or the like; k, l and m are each 0 to 3 and n is 1 to 4, with the sum of k, l, m and n being 4; L is trichlorosilyl, methylchlorosilyl, dimethylchlorosilyl or the like; and D is a monovalent cation. A catalyst prepared by combining the above ionic compound with a carrier, an organometallic compound and a Group 4, 5 or 6 transition metal compound exhibits a high activity and can give an olefinic polymer excellent in characteristic as powder by a slurry or gas-phase process or the like without causing the deposition of the polymer in the reactor.		

(57) 要約

一般式 (I) で表されるイオン性化合物、その製造方法、その化合物を用いたオレフィン重合用触媒成分、およびその成分を含有するオレフィン重合用触媒を提供する。



(式中、Mは第13族の元素であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  はペンタフルオロフェニルなど、 $R^4$  は置換フェニレン基など、k、l、mは、それぞれ0～3、nは1～4で、 $k+l+m+n=4$ であり、Lはトリクロロシリル、メチルジクロロシリル、ジメチルクロロシリル基など、Dは1価のカチオンを表わす。)

本発明のイオン性化合物を担体、有機金属化合物および第4～6族の遷移金属化合物と組合わせた触媒は高活性で、スラリープロセス、気相プロセス等によりオレフィンの重合を行うと粉体性状がよい重合体得られ、重合体が反応器へ付着しない。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	イギリス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GN	ギニア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MG	マダガスカル	SZ	ス威士ランド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国			NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム

## 明 細 書

イオン性化合物およびその化合物を用いたオレフィン重合用触媒

## 技術分野

- 5       本発明は、イオン性化合物、その製造方法、その化合物を用いたオレフィン重合用触媒成分、およびその成分を含有するオレフィン重合用触媒に関するものである。

## 背景技術

- 10       従来、均一系において、メタロセン化合物とメチルアルミノキサンを触媒として用いるオレフィンの製造方法が知られている。例えば、特開昭58-19309号公報にはビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドと線状あるいは環状メチルアルミノキサンとを触媒とするエチレンおよびエチレンと炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンとの（共）重合体の
- 15       製造方法が開示されている。特開昭61-130314号公報には、2個のインデニル基がエチレン基を介して結合した化合物を配位子とするジルコニウム化合物とアルミノキサンとからなる触媒を用いて、立体規則性ポリプロピレンを製造する方法が開示されている。また、特開平2-41303号公報には、シンジオタクチシティーの良好なポリ- $\alpha$ -オレフィンの製造法が開示されている。
- 20

アルミノキサンを助触媒としない触媒系も提案されている。Taubeらは、 $[\text{Cp}_2\text{TiMe}(\text{THF})]^- [\text{BPh}_4]^+$ （Cp：シクロペンタジエニル基、Me：メチル基、THF：テトラヒドロフラン基、Ph：フェニル基）で表されるメタロセンを用いてエチレンの重合を行っている（J. Organometall. Chem., 347, C9 (1988)）。Jordanらは、J. Am. Chem. Soc., 109, 4111 (1987) で  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}(\text{L})]^-$

25

(Cp : シクロペンタジエニル基、R : メチル基、ベンジル基、L : ルイス塩基) で示されるジルコニウム錯体がエチレン重合の触媒として機能することを報告している。特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報にはシクロペンタジエニル金属化合物およびシクロペンタジエニル金属カチオンを安定化することのできるイオン性化合物からなる触媒を用いてオレフィンを重合する方法が開示されている。Zambelliらは、シクロペンタジエンの誘導体を配位子とするジルコニウム化合物とトリメチルアルミニウムとフルオロジメチルアルミニウムとを組み合わせた触媒により、アイソタクティックポリプロピレンが製造できることを報告している (Macromolecules, 22, 2186 (1989) ) 。

しかしながら、上記のいずれの触媒も、スラリー系プロセスや気相系プロセスに用いると、生成する重合体が嵩比重の低い微粉となり取扱が困難となる上、生成した重合体が反応容器の内壁に付着する等の問題を生じていた。

これらの問題点を解決するために、触媒を固体状の担体に担持する試みがなされている。

例えば、特開昭61-108610号、特開昭61-296008号、特開昭63-280703号、特開昭63-22804号、特開昭63-51405号、特開昭63-51407号、特開昭63-55403号、特開昭63-61010号、特開昭63-248803号、特開平4-100808号、特開平3-74412号、特開平3-709号、特開平4-7306号の各公報には、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナなどの無機金属酸化物にメタロセン化合物とメチルアルミノキサンを担持させた固体触媒を用いたオレフィンの重合法が開示されている。

特開昭64-6003号、特開昭64-6004号、特開昭64-6005号、特開昭64-11104号、特開昭64-11105号公報には、メタロセン化合物とアルミノキサンを有機マグネシウム化合物に担持した触媒を用いる方法が開示されて

いる。

また、特開昭63-260903号、特開平4-31403号、特開平3-74411号公報には、ポリエチレン、ポリスチレンなどのポリマーにメタロセン化合物とアルミノキサンを担持した触媒を用いる方法が開示されている。

5      特開昭61-276805号、特開平3-74415号公報においてはメチルアルミノキサンのみを担持した金属酸化物とメタロセン化合物を用いた重合法が開示されている。

10      また、特開平1-259004号、特開平1-259005号、特開平6-56928号、特開平6-56929号公報には、特殊な配位子を持つメタロセン化合物をシリカ等の多孔質金属酸化物担体に担持した触媒を用いる方法が開示されており、特開平4-234405号公報には、ポリ（ハロゲン化メチルスチレン）に結合させたシクロペンタジエニル基を用いて錯体を形成させて触媒を固体化する方法が開示されている。

15      アルミノキサンを助触媒としない触媒系でも固体触媒化の検討がなされている。例えば、特開平3-234709号、特開平5-247128号、特開平5-239138号、特開平5-148316号、特開平5-155926号、特表平5-502906号公報等には、非配位性のホウ素化合物と反応させたカチオン型のメタロセン化合物をシリカなどの無機金属化合物に担持した触媒を用いる方法が開示されている。しかし、これらの担持方法では、ホウ素化合物が担体に  
20      結合していないので、重合時に活性種の担体表面からの脱離が生じ、生成樹脂の反応器への付着が生じてしまう。

さらに、特表平7-501573号公報（W0 93/11172）には、ポリアニオン性遷移金属触媒組成物、すなわち、コア成分からの側鎖としてコア成分に化学結合した複数の金属またはメタロイド原子含有非配位性アニオン  
25      基を含んでなるポリアニオン部分と会合しかつ安定化された遷移金属カチオン成分を含んでなる、オレフィン重合に有用なイオン活性化遷移金

属触媒組成物を用いる方法が開示されている。ここで、コア部分は、  
(1)メタロイド原子を含む重合性のアニオン部分と有機カチオンとの塩  
をメタロセンの存在下でオリゴマー化したもの、(2)スチレン系などの  
架橋ポリマー粒子、あるいは(3)ガラス、シリカ、金属などの無機粒子  
5 である。同公報には、前二者((1), (2))をコアに用いた例について重  
合触媒としての効果を確認した実施例が記載されている。しかし、本発  
明者らが、その記載例を追試したところ、オレフィン重合活性、製造さ  
れるポリオレフィンの粉体性状、重合体の反応器への付着性のいずれの  
点でも満足できるものではなかった。

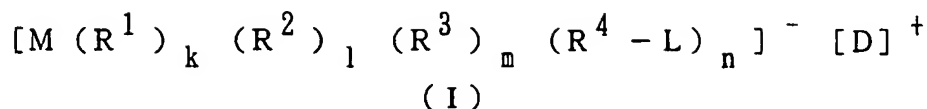
10 したがって、本発明は、触媒活性に優れ、生成する重合体が反応器壁  
に付着するという従来法における問題点を解消した担体担持型のオレフ  
イン重合用触媒、およびこれに用いるイオン性化合物の提供を目的とす  
るものである。

#### 15 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、担  
体結合性の官能基を有する第13族元素(無機化学命名法1990年規則に  
よる。)含有イオン性化合物を見出し、そのイオン性化合物を化学的に  
結合させた担体、有機金属および周期律表第4、5または6族遷移金属  
20 化合物を成分とするオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を  
行くと、高活性で、重合体の反応器内への付着がない重合体を得られる  
ことを見出した。

すなわち、本発明は以下に記載のイオン性化合物、その製造方法、そ  
の化合物からなるオレフィン重合用触媒成分およびこれを用いたオレフ  
25 イン重合用触媒を提供する。

1) 以下の一般式(I)で表されるイオン性化合物:

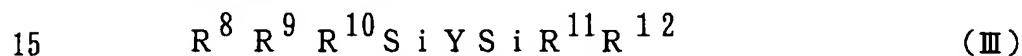


(式中、Mは第13族の元素であり、

5  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は各々同一でも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、置換炭化水素基、アルコキシド基またはハロゲン原子であり、

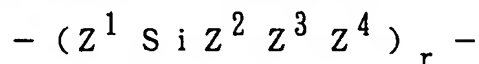
$R^4$  は炭素数1～20のアルキレン基、置換アルキレン基、置換フェニレン基、シラニレン基、置換シラニレン基、シラアルキレン基、置換シラアルキレン基、オキサシラニレン基、置換オキサシラニレン基、オキサシラアルキレン基であり、k、l、mは、それぞれ0または1～3  
10 の整数、nは1～4の整数で、 $k+l+m+n=4$ であり、

$R^4-L$  は、Lが $R^4$  に化学的に結合している、以下の一般式(II)または一般式(III)



(式中、 $R^5 \sim R^{12}$  は、各々同一でも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、置換炭化水素基、アルコキシド基、ハロゲン原子であり、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  のうちの少なくとも一つ、および  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  のうち少なくとも一つはハロゲン原子であり、

20 Yは、 $-O-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、置換アルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基または



(式中、 $Z^1$  および  $Z^4$  は各々同一でも異なってもよく、アルキレン基、置換アルキレン基、フェニレン基もしくは置換フェニレン基、  
25  $-O-$ 、オキシアルキレン基、置換オキシアルキレン基、オキシフェニレン基または置換オキシフェニレン基を表わし、 $Z^2$  および  $Z^3$  は各々同

一でも異なっているとしてもよく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基もしくは置換フェニル基であり、 $r$  は 1 以上の整数を表わす。) で示される基であり、

5       $n$  が 2 以上の場合、各々の  $R^4 - L$  は各々同一でも異なっているとしてもよく、

$D$  は、カルボニウム、アニリニウム、アンモニウム、フェロセニウム、フォスフォニウム、ナトリウム、カリウムおよびリチウムから選択される 1 価のカチオンを表わす。 ) 。

- 2)     $n$  が 1 である前記第 1 項に記載のイオン性化合物。
- 10    3)     $M$  がホウ素である前記第 1 項に記載のイオン性化合物。
- 4)     $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  が、各々ペンタフルオロフェニル基である前記第 1 項に記載のイオン性化合物。
- 15    5)     $L$  がハロゲン化シリル基、ハロゲン化置換シリル基、ハロゲン化シラアルキル基、ハロゲン化置換シラアルキル基、ハロゲン化オキサシリル基、ハロゲン化置換オキサシリル基またはハロゲン化オキサシラアルキル基である前記第 1 項に記載の化合物。
- 6)     $R^4$  が置換フェニレン基である前記第 1 項に記載のイオン性化合物。
- 20    7)     $R^4$  が 2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニレン基である前記第 6 項に記載のイオン性化合物。
- 8)     $L$  がトリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基またはジメチルクロロシリル基である前記第 1 項に記載のイオン性化合物。
- 9)     $D$  がアニリニウムイオンである前記第 1 項に記載のイオン性化合物、
- 25    10)    下記 (1) ~ (4) で示される成分 :
- (1) 一般式 (IV)





(式中、 $X^1$  および  $X^2$  はそれぞれ独立して水素原子または臭素原子を表わし、 $R^4$  は前記第1項の記載と同じ意味を表わす。) で示される化合物;

5 (2) 一般式 (V)

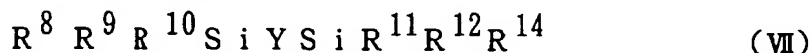


(式中、Mは第13族の元素であり、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は各々同一でも異なってもよく、炭素数1~20の炭化水素基、置換炭化水素基もしくはアルコキシド基またはハロゲン原子である。) で示される化合物;

10

(3) 一般式 (VI) または一般式 (VII)

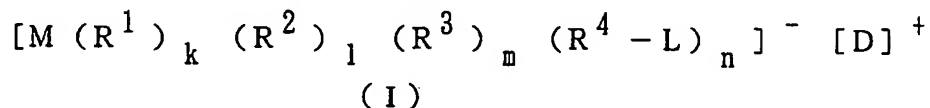


(式中、 $R^5 \sim R^{14}$  および Y は前記第1項の記載と同じ意味を表わす。)

15 ; および

(4) 1価のカチオンの塩化物;

を用いることを特徴とする一般式 (I)



20 (式中の記号は前記第1項の記載と同じ意味を表わす。) で示されるイオン性化合物の製造方法。

11) (イ) 一般式 (IV)



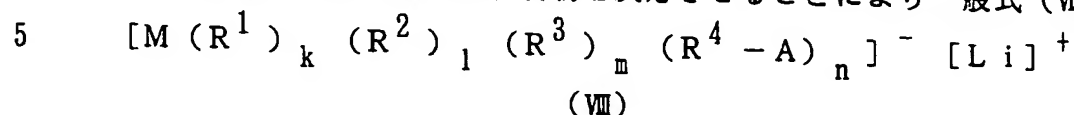
(式中の記号は、前記第10項の記載と同じ意味を表わす。) で示される化合物の3位および/または6位の臭素または水素を有機リチウムによりリチウムに置換してリチウム置換物を得る工程;

25

(ロ) 前記リチウム置換物を一般式 (V)

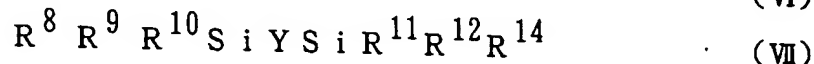
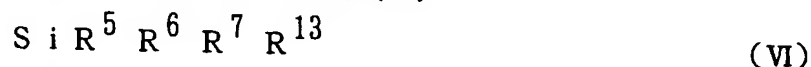


(式中の記号は請求項の範囲第10項の記載と同じ意味を表わす。) で示される第13族元素含有化合物と反応させることにより一般式 (VIII)

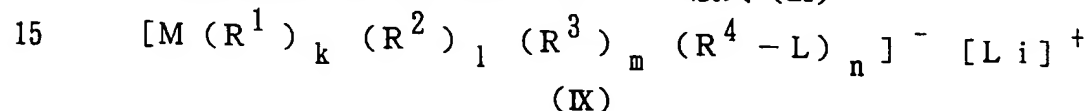


(式中、Aは $\text{R}^4$ と化学的に結合している、水素または臭素である。) で示されるリチウム化合物を得る工程;

(ハ) 前記一般式 (VIII) の化合物を有機リチウムによりリチオ化し、下記一般式 (VI) または一般式 (VII)

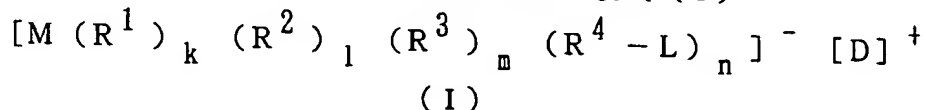


(式中の記号は前記第10項の記載と同じ意味を表わす。) で示されるケイ素化合物と反応させることにより一般式 (IX)



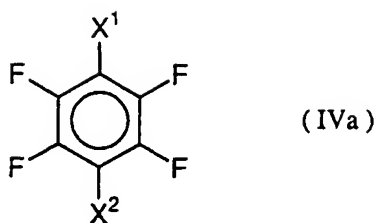
(式中、Lは前記第1項の記載と同じ意味を表わし、その他の記号は前記と同じ意味を表わす。) で示される化合物を得る工程; および

(ニ) 前記一般式 (IX) で示される化合物を1価のカチオンの塩化物と反応させる工程; を含むことを特徴とする一般式 (I)



(式中の記号は前記第1項の記載と同じ意味を表わす。) で示されるイオン性化合物の製造方法。

25 12) 前記一般式 (IV) で表される化合物が、一般式 (IVa)



(式中の記号は、前記第 10 項の記載と同じ意味を表わす。) で表される化合物である前記第 11 項または第 12 項に記載のイオン性化合物の製造方法。

13) 前記第 1 項に記載のイオン性化合物が担体に化学的に結合しているオレフィン重合用触媒成分。

14) 担体が一般式 (X)



(式中、R は水素原子、C 1 ~ 20 のアルキル基、アルキル金属またはアミンである。) で示される官能基を有する固体である前記第 13 項に記載のオレフィン重合用触媒成分。

15) 担体が水酸基を有する固体である前記第 14 項に記載のオレフィン重合用触媒成分。

16) 担体がシリカ、アルミナまたはそれらの混合物である前記第 13 項に記載のオレフィン重合用触媒成分。

17) 下記の成分

(a) 前記第 13 項に記載のオレフィン重合用触媒成分、

(b) 有機金属化合物、および

(c) 周期律表第 4、5 または 6 族の遷移金属化合物を必須成分とするオレフィン重合用触媒。

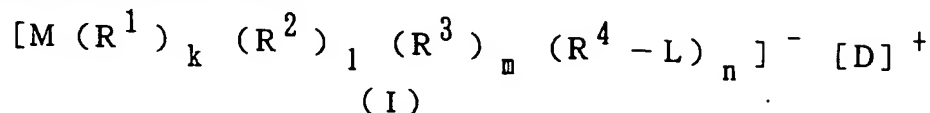
18) 周期律表第 4、5 または 6 族の遷移金属化合物がメタロセンである前記第 17 項に記載のオレフィン重合用触媒。

## 発明の詳細な説明

以下、本発明を詳細に説明する。

## [イオン性化合物]

5 本発明におけるイオン性化合物としては、以下の一般式 (I) で表されるものがあげられる。



式中、Mは第13族の元素である。好ましいのはホウ素、アルミニウムであり、特に好ましいのは、ホウ素である。

10  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ （これらはいずれもMに結合している。）は各々同一でも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、置換炭化水素基もしくはアルコキシド基またはハロゲンから選択される。好ましくは炭素数1～20の芳香族炭化水素基、ハロゲン置換芳香族炭化水素基、ハロゲン化炭化水素置換芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくはフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,5-ジフルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、2,3,4,5-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル基  
15 であり、特に好ましくは、ペンタフルオロフェニル基である。  
20

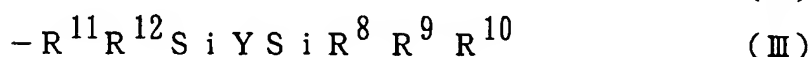
$k$ 、 $l$ 、 $m$ は、それぞれ0または1～3の整数である。但し、後述の  $n$  との間に  $k + l + m + n = 4$  の関係を有する。

$R^4$ （Mに結合している。）は炭素数1～20のアルキレン基、置換アルキレン基、置換フェニレン基、シラニレン基、置換シラニレン基、シラアルキレン基、置換シラアルキレン基、オキサシラニレン基、置換オキサシラニレン基、オキサシラアルキレン基である。  
25

本発明者らは、特に  $R^4$  が表わす置換フェニレン基の置換基が触媒活性や生成する重合体の性質に大きな影響を与えること、好ましいフェニレンの置換基は、ハロゲン、ハロゲン化炭化水素であることを確認した。好ましい置換フェニレン基は、2-フルオロフェニレン基、3-フルオロフェニレン基、2, 5-ジフルオロフェニレン基、3, 5-ジフルオロフェニレン基、2, 3, 5-トリフルオロフェニレン基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニレン基であり、中でも2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニレン基が特に好ましい。

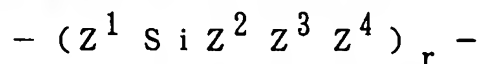
L ( $R^4$  に結合している。) は担体結合性官能基である。担体結合性官能基とは、担体表面と化学的な結合を形成可能な官能基のことである。例えば、担体表面に水酸基がある場合、クロロシリル基を持つ化合物は水酸基と反応してケイ素-酸素結合を形成する。この場合のクロロシリル基が担体結合性官能基である。具体的には以下の一般式(II)、(III)

で表される官能基：



( $R^5 \sim R^{12}$  (いずれも Si に結合している。)) は各々同一でも異なってもよく、炭素数 1~20 の炭化水素基、置換炭化水素基、アルコキシド基、ハロゲン原子である。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  のうち少なくとも一つ、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  のうちの少なくとも一つはハロゲンであり、

Y は、-O-、炭素数 1~20 のアルキレン基、置換アルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基または



(式中、 $Z^1$  および  $Z^4$  は各々同一でも異なってもよく、アルキレン基、置換アルキレン基、フェニレン基もしくは置換フェニレン基、-

5      O-、オキシアルキレン基、置換オキシアルキレン基、オキシフェニレン基または置換オキシフェニレン基を表わし、 $Z^2$  および  $Z^3$  は各々同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基もしくは置換フェニル基であり、 $r$  は1以上の整数を表わす。) で示される基である。

10      Lの具体例としては、トリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基、ジメチルクロロシリル基、エチルジクロロシリル基、ジエチルクロロシリル基、フェニルジクロロシリル基、ジフェニルクロロシリル基、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルクロロシリル基、エチルジメトキシシリル基、ジエチルメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエチルシリル基、ジメチルエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、ジエチルエトキシシリル基、フェニルジエトキシシリル基、ジフェニルエトキシシリル基、トリヒドロキシシリル基、ジヒドロキシフェニルシリル基、2- (ジメチルクロロシリル) エチルジメチルシリル基、6- (ジメチルクロロシリル) ヘキシルジメチルクロロシリル基、8- (ジメチルクロロシリル) オクチルジメチルクロロシリル基、2- (トリクロロシリル) エチルジクロロシリル基、6- (トリクロロシリル) ヘキシルジクロロシリル基、8- (トリクロロシリル) オクチルジクロロシリル基等があげられる。このうちトリクロロシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリヒドロキシシリル基、ジメチルクロロシリル基、ジメチルメトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、ジメチルヒドロキシシリル基、メチルジクロロシリル基、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、メチルジヒドロキシシリル基が好ましく、トリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基、ジメチルクロロシリル基が特に好ましい。

25       $n$  は1~4の整数で、 $n$  が2以上の場合、 $R^4-L$  は、異なる基の組

み合わせであってもよい。

Dは1価のカチオンを表わし、カルボニウム、アニリニウム、アンモニウム、フェロセニウム、フォスフォニウム、ナトリウム、カリウム、リチウム等を意味する。

- 5 Dの具体例としては、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N, N-ジメチルアンモニウム、N, N-ジエチルアンモニウム、N, N-2, 4, 5-ペンタメチルアニリニウム、トリフェニルフォスフォニウム、トリ(p-トリル)フォスフォニウム、トリフェニルカルベニウム等を  
10 例示することができる。このうち、N, N-ジメチルアニリニウム、トリフェニルカルベニウムが好ましい。

このようなイオン性化合物の具体例としては、N, N-ジメチルアニリニウム塩、例えば、以下の化合物が挙げられる。

- 15 N, N-ジメチルアニリニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)p-トリクロロシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
N, N-ジメチルアニリニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)p-メチルジクロロシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
N, N-ジメチルアニリニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)p-ジメチルクロロシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
20 N, N-ジメチルアニリニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)p-トリメトキシシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
N, N-ジメチルアニリニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)p-ジメトキシメチルシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
N, N-ジメチルアニリニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)p-メトキシジメチルシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
25 N, N-ジメチルアニリニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)p-

- トリエトキシシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
N, N-ジメチルアニリニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-  
ジエトキシメチルシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
N, N-ジメチルアニリニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-  
5 エトキシジメチルシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
N, N-ジメチルアニリニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-  
トリヒドロキシシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
N, N-ジメチルアニリニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-  
ジヒドロキシメチルシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
10 N, N-ジメチルアニリニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-  
ヒドロキシジメチルシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
トリフェニルカルベニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-トリ  
クロロシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
トリフェニルカルベニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-メチ  
15 ルジクロロシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
トリフェニルカルベニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-ジメ  
チルクロロシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
トリフェニルカルベニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-トリ  
メトキシシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
20 トリフェニルカルベニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-ジメ  
トキシメチルシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
トリフェニルカルベニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-メト  
キシジメチルシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
トリフェニルカルベニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-トリ  
25 エトキシシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
トリフェニルカルベニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) p-ジエ



- トキシメチルシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
 トリフェニルカルベニウムトリス（ペンタフルオロフェニル）p-エト  
 キシジメチルシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
 トリフェニルカルベニウムトリス（ペンタフルオロフェニル）p-トリ  
 5 ヒドロキシシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
 トリフェニルカルベニウムトリス（ペンタフルオロフェニル）p-ジヒ  
 ドロキシメチルシリルテトラフルオロフェニルボレート、  
 トリフェニルカルベニウムトリス（ペンタフルオロフェニル）p-ヒド  
 ロキシジメチルシリルテトラフルオロフェニルボレート  
 10 等を挙げることができる。

これらのイオン性化合物の中で、N, N-ジメチルアニリニウムトリ  
 ス（ペンタフルオロフェニル）4-（トリクロロシリル）-2, 3, 5,  
 6-テトラフルオロフェニルボレート、N, N-ジメチルアニリニウム  
 トリス（ペンタフルオロフェニル）4-（メチルジクロロシリル）-2,  
 15 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルボレート、およびN, N-ジメチ  
 ルアニリニウムトリス（ペンタフルオロフェニル）4-（ジメチルクロ  
 ロシリル）-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルボレートが好ま  
 しい。

#### [イオン性化合物の製造方法]

- 20 本発明におけるイオン性化合物は以下の化合物を用いて製造すること  
 ができる。

(1) 式 (IV) :



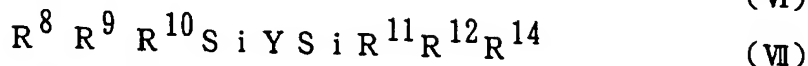
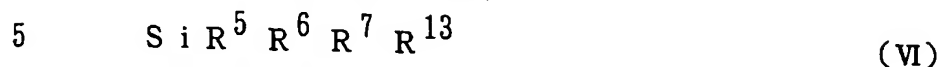
- (X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、それぞれ独立して水素または臭素を表わし、R<sup>4</sup>  
 25 は前記と同じ意味を表わす。) で表される化合物、

(2) 式 (V) :



(M、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  はそれぞれ前記と同じ意味を表わす。) で表わされる化合物、

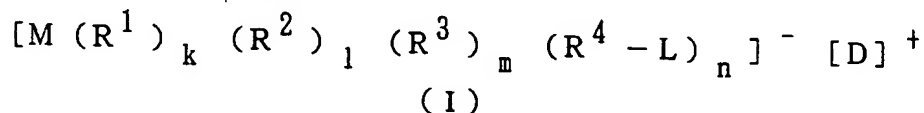
(3) 式 (VI) または (VII) :



( $R^5 \sim R^{12}$  はそれぞれ前記と同じ意味を表わす、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は、各々独立して炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、置換炭化水素基、アルコキシド基またはハロゲン原子を表わす。) で表される化合物、および

(4) 1 価のカチオンの塩化物。

これらの化合物を製造する反応プロセスとしては種々の手順が考えられるが、最終的に一般式 (I)



(式中の記号は前記と同じ意味を表わす。) で示される化合物を得られるものであればどのような方法でもよい。

最も典型的なプロセスとしては以下の (イ) ~ (ニ) を含む反応プロセスを挙げることができる。この反応プロセスは、簡単に述べれば、 $R^4$  基を含む化合物を活性化し (第 1 工程)、これを 13 族元素 (M) 含有化合物と結合させ (第 2 工程)、得られた化合物に担体結合性官能基 (L) の導入し (第 3 工程)、しかる後、カチオン  $[D]^+$  との塩を形成するものである (第 4 工程)。

以下、各工程について詳述する。

(イ) 第 1 工程 :

式 (IV) で表される化合物 :

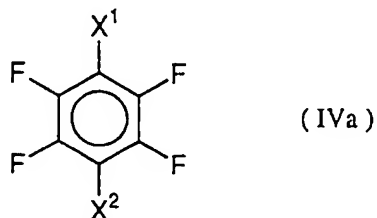


( $X^1$  および  $X^2$  は臭素または水素である。但し、酸性度の低い化合物ではその少なくとも一方が臭素である必要がある。) の臭素または水素を有機リチウム化合物によりリチウムに置換 (リチオ化) する。

5 リチオ化は、常法にしたがって行なうことができる。具体的には、上記式 (IV) で表される化合物と有機リチウム化合物とを非反応性溶媒中で混合することにより反応させる。

式 (IV) で表わされる化合物は、最終的に得ようとする化合物に応じて選択されるが、前述の通り、ハロゲン化アリール、ハロゲン化炭化水素置換アリールが好ましい。特に好ましいのは下記式 (IV a)

10



15 で表わされるテトラフルオロモノ (またはジ) プロモベンゼンである。

有機リチウム化合物は、リチオ化に慣用されている化合物であれば特に限定なく用いることができる。例えば、*n*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、フェニルリチウムが挙げられる。ヘキサン等の不活性溶媒に溶解してリチオ化に供することが好ましい。好ましい反応溶媒は、  
20 ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系の溶媒である。

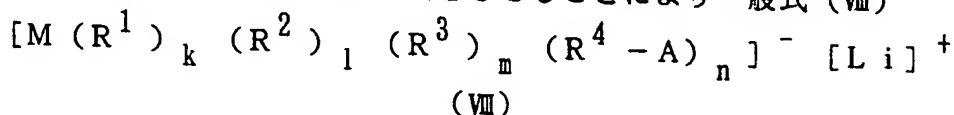
上記式 (IV) で表わされる化合物と有機リチウム化合物との反応は、  
1 : 1 ~ 1 : 10 (モル比)。好ましくは 1 : 1 (モル比) 程度で行な  
う。反応温度は、-100 ~ 0℃、好ましくは -80 ~ -20 である。  
反応は有機リチウムを少量ずつ添加し緩やかに進めるのが好ましい。反  
25 応時間は 30 分以上が好ましい。

(ロ) 第 2 工程 : 13 族元素含有化合物を含む塩の形成

第1工程で得られたリチウム置換物を一般式 (V)



で示される第13族化合物と反応させることにより一般式 (VIII)



(Aは水素、臭素である。)のリチウム塩を得る。

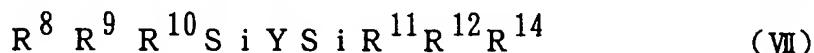
式 (V) 中、Mは第13族の元素であり、このうち好ましいのはホウ素、アルミニウムであり、特に好ましいのは、ホウ素である。また、同式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は、各々同一でも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、置換炭化水素基もしくはアルコキシド基またはハロゲンであってもよい。好ましくはフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基であり、特に好ましくは、ペンタフルオロフェニル基である。

この反応は、一般式 (V) の化合物を溶媒に溶解したものに第1工程で得られたリチオ化物を、リチオ化物と一般式 (V) の化合物とのモル比が1.0以上となる割合で混合することにより行うことができる。好ましい混合比は1.0～2.0である。リチオ化物を添加する際には、溶液の温度を低温に保つことが好ましい。具体的には、 $-100 \sim 50^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ とする。一般式 (V) の化合物を溶解させる溶媒としては、リチオ化物および一般式 (V) の化合物と非反応性の液体を用いることが出来る。好ましい溶媒は、炭素数10～20の炭化水素、エーテルである。特に好ましいのはトルエン、ヘプタン、デカ

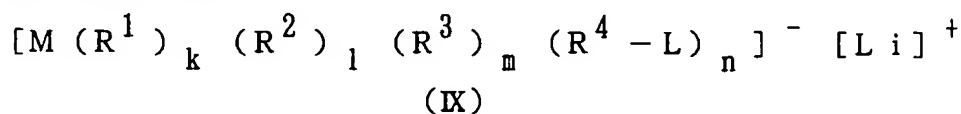
ン、イソパラフィン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランである。  
 反応時間は30分以上が好ましい。反応後、未反応物は洗浄等により取り除くことが好ましい。一般式(V)の化合物はエーテル等の溶媒が付加した状態で用いても良い。

5 (ハ) 第3工程：担体結合性官能基の導入

一般式(VIII)の化合物を有機リチウムによりリチオ化し、一般式(VI)または一般式(VII)



10 ( $\text{R}^5 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ前記と同じ意味を表わし、 $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{14}$ は、炭素数1～20の炭化水素基、置換炭化水素基、アルコキシド基またはハロゲン原子を表わす。)で表されるケイ素化合物と反応させることにより一般式(IX)



15

(式中の記号は前記と同じ意味を表わす。)で示される化合物を得る。

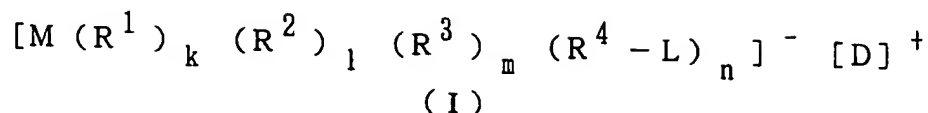
一般式(VIII)の化合物とケイ素化合物の混合比は、モル比で前者に対して後者が1倍～100倍であり、好ましくは2倍～20倍である。室温で一定時間攪拌を行なって反応を完結させる。しかる後、反応液に該溶媒より高沸点の炭化水素を添加し、反応溶媒を留去し、炭化水素溶媒を除去する。炭化水素溶媒で洗浄した後、洗浄溶媒を除去する。得られた化合物をジクロロメタン等の溶媒に溶解する。

20

(ニ) 第4工程：カチオン交換反応

最後に一般式(IX)の化合物をカチオンDの塩化物と反応させることにより、目的の一般式(I)

25



(式中の記号は前記と同じ意味を表わす。)で示されるイオン性化合物が得られる。

5 Dの塩化物は前記一般式(IX)の化合物と反応させることにより、1価のカチオンDを生じる化合物である。具体的には、トリメチルアミン塩酸塩、トリエチルアミン塩酸塩、トリプロピルアミン塩酸塩、トリブチルアミン塩酸塩、N, N-ジメチルアニリン塩酸塩、N, N-ジエチルアミン塩酸塩、N, N-2, 4, 5, -ペンタメチルアニリン塩酸塩、  
10 トリフェニルフォスフィン塩酸塩、トリフェニルクロロメタン等を例示することができる。このうち好ましいのはN, N-ジメチルアニリン塩酸塩、トリフェニルクロロメタンである。

反応は-100~200℃で行うことができる。好ましいのは、20~150℃である。反応時間は1時間以上が好ましい。ハロゲン化リチウムが析出するのでこれを除去することで目的物が得られる。本化合物  
15 は溶液状態で用いてもよいし、乾燥して固体状態で用いても良い。

[オレフィン重合用触媒成分]

次に本発明におけるイオン性化合物が担体に化学的に結合しているオレフィン重合用触媒成分について説明する。

20 本発明における化学結合とは共有結合、イオン結合、金属結合、配位結合のことをいう。

(1) 担体

また、本発明における担体とは、本発明の複数個のイオン性化合物と化学結合を形成することができる表面を有し、その表面が、重合反応時  
25 に複数個の重合活性点を形成することができる程度の広がりおよび性質を有する固体のことである。

担体としては、無機酸化物、無機塩化物、無機水酸化物、有機高分子化合物を用いることができる。具体的には、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、カルシア等の無機化合物、または塩化ビニル、ビニルアルコール、メタクリル酸、アクリル酸等の重合物、またはスチレン、ジビニルベンゼンとの共重合物、更に  
5  $\alpha$ -オレフィンのホモポリマー、またはコポリマーを化学変性してイオン性化合物の担体結合性官能基と反応してイオン性化合物と化学結合を形成する官能基を有するようにしたものの群から選ばれる1種または2種以上を使用することが出来る。シリカ、アルミナもしくはシリカーアルミナの群の1種もしくは2種以上を使用することが好ましい。  
10

これらの担体のうち担体表面上に一般式 (X)



で示される官能基を有するものが好ましい。

上記式において、Gは水素、炭素数1から20のアルキル基、アルキル金属、アミンである。このうち水素、メチル基、エチル基、ナトリウム、リチウムが好ましく、最も好ましいのは、水素である。  
15

本発明における担体は、表面にイオン性化合物を化学的に修飾するために大きな表面積、細孔径、および表面に官能基を必要とする。また、担持されたイオン性化合物は遷移金属化合物とイオンペアになることにより重合活性種を形成するので、担体にはイオンペアを形成できるだけの空間が必要になる。また、触媒当たりの重合活性は担体上で形成されたイオンペアの量が多いほど高くなるので、担体は表面積が大きくかつ平均細孔径が大きいものが望ましい。本発明における担体としては、平均粒子径が5～200  $\mu\text{m}$ 、比表面積が100～1000  $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径20オングストローム以上の微粒子を用いることが好ましい。  
20  
25

(2) 前記イオン性化合物と担体との反応

本発明における担体と担体結合性官能基を有するイオン性化合物の反応は、種々の方法で行うことができる。一般には有機溶媒中で行われる。具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、メチルシクロペンタン、シクロペンタン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル等を用いることができる。

10 担体と担体結合性官能基を持つイオン性化合物の反応は目的とする結合が形成される限り任意であるが、一般的には次の条件が望ましい。

反応温度は通常 $-70^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ である。担体結合性官能を有するイオン性化合物と担体表面の官能基との反応は十分に進行させることが好ましい。

15 反応時間は濃度、温度等の条件により異なるので一概に規定できないが、通常1～50時間行う。

反応溶媒中でのイオン性化合物の濃度は1～10000 ppm、担体は1～50 wt %程度の濃度として結合反応を行うことができる。

20 本発明における担体結合性官能基を持つイオン性化合物と担体の反応量比は特に制限はない。担体表面の官能基数が担体結合性官能基の等当量以上である場合は、未反応の担体表面の官能基が遷移金属化合物と反応し、重合活性種を形成できなくなることが考えられるので、担体表面の官能基を別の化合物と反応させることにより、遷移金属化合物と反応しないようにすることが出来る。例えば、未反応の官能基が水酸基の場合、水酸基をトリメチルクロロシラン等で処理することにより遷移金属化合物と担体表面の未反応の官能基との反応を抑制することが出来る。

25



反応生成物であるオレフィン重合用触媒成分を反応液より分離し、未反応の担体結合性官能基を有するイオン性化合物を洗浄により取り除く。洗浄溶媒としては上記の有機溶媒を用いることが出来る。洗浄温度は−30℃〜120℃であり、好ましくは0℃〜100℃である。洗浄は洗液中に担体結合性官能基を有するイオン性化合物が実質的に検出されなくなるまで行うことが好ましい。洗浄終了後、イオン性化合物を担持した固体成分は乾燥するか、もしくは有機溶媒存在下で使用することが出来る。

本発明における担体結合性官能基を有するイオン性化合物と担体とが化学結合を形成していることは、反応により減少する担体上の官能基量の定量や、担体表面の官能基とイオン性化合物の担体結合性官能基の反応の結果発生する化合物を定量することにより確認できる。また、反応の結果生じる新しい結合のIR吸収ピークやNMRピークにより確認できる。

#### 15 [オレフィン重合用触媒]

次に本発明におけるオレフィン重合用触媒について説明する。

本発明のオレフィン重合用触媒成分は、

(a) イオン性化合物が化学的に担体上に結合しているオレフィン重合用触媒成分、

20 (b) 有機金属化合物、および

(c) 周期率表第4、5または6族の遷移金属化合物を使用することを特徴とする。

このうち、(a)については既に説明した。

本発明におけるオレフィン重合用触媒成分である有機金属化合物（成分(b)）において、金属元素としては、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、スズ、亜鉛、チタンが一般的である。これら

の金属と結合して、有機金属化合物を形成すべき有機基は、アルキル基（炭素数1～10）および、フェニル基、シクロペンタジエニル基やその誘導体が一般的である。

5 前記金属元素の原子価の少なくとも1つは、前記のような有機基で充足されている必要があるが、残りの原子価は、他の原子ないし原子団で充足されていてもよい。そのような原子ないし原子団は、例えば、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基等をあげることができる。

10 このような有機金属化合物としては、*n*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、フェニルリチウム等の有機リチウム化合物、シクロペンタジエニルナトリウム、メチルナトリウム等の有機ナトリウム化合物、ブチルエチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム、エチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド等の有機マグネシウム化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミノキサン等の有機アルミニウム化合物テトラエチルスズ、テトラブチルスズ、トリブチルスズクロライド、テトラフェニルスズ等の有機スズ化合物、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛、ジシクロペンタジエニルチタニウムジメチル等の有機チタン化合物等が例示される。これら

15

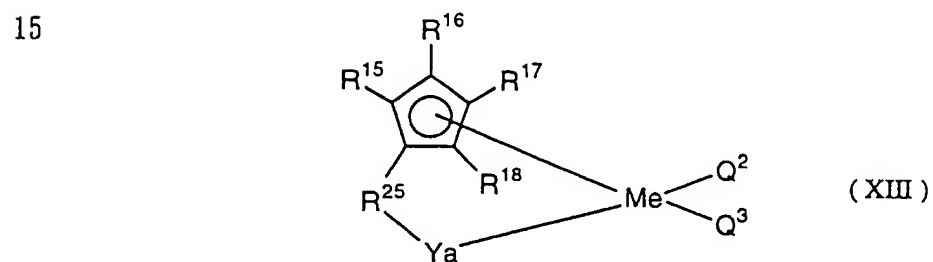
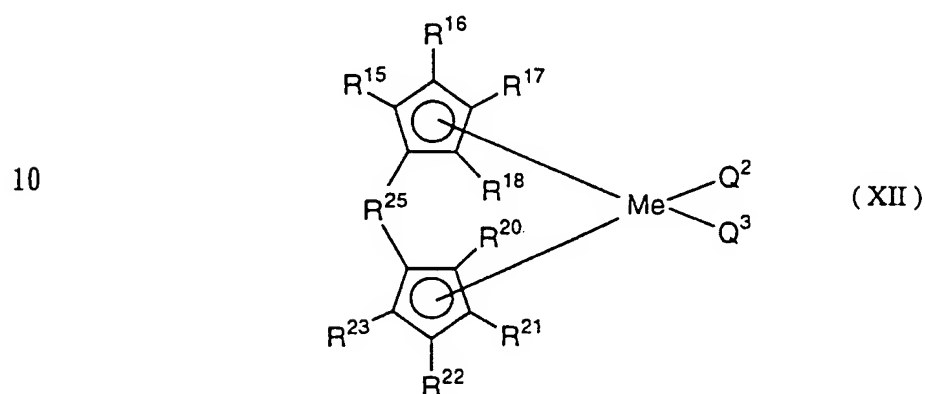
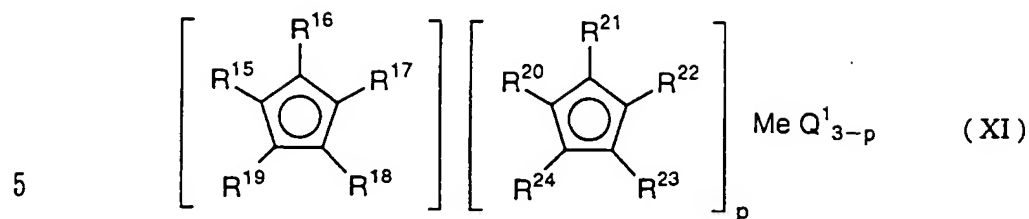
20

これらのうち好ましい化合物は、有機アルミニウム化合物および有機マグネシウム化合物である。

なお、本発明のオレフィン重合触媒において、有機金属化合物成分は2種以上組み合わせて用いることもできる。

25 本発明におけるオレフィン重合用触媒成分である周期律表第4、5または6族遷移金属化合物（成分（c））としては、一般式（XI）、一

般式 (X II)、または一般式 (X III)



20

〔式中、 $R^{15} \sim R^{24}$ は、同一でも異なってもよく、各々水素または炭化水素基（炭素数1～20を有するアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルなどである）、アルキルシリル基、アルキルゲルミル基、または炭素炭素結合を持つ4～6員環であり、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^{25}$ は炭素数1～20のアルキレン基、アルキルゲルミレンまたはアルキルシリレンであり、

複数の $Q^1$ 、および $Q^2$ 、 $Q^3$ は、同一でも異なってもよく、各々炭素数1～20個のアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリール、アリールアルキル等の炭化水素基、アルコキシ、アリロキシ、シロキシ、水素もしくはハロゲンであり、 $Y_a$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{26}$ 、 $-PR^{26}$ であるか、あるいは、 $-OR^{26}$ 、 $-SB^{26}$ 、 $-NR^{26}R^{27}$ 、 $-PR^{26}R^{27}$  ( $R^{26}$ および $R^{27}$ は水素または炭素数1～20個のアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルなどの炭化水素基あるいはハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アリールである。) からなる電子供与体リガンドであり、 $Me$ は周期表の第3、4、5および6族の遷移金属であり、 $p$ は0または1である。) で表される遷移金属化合物が好ましい。

上記式において、 $Me$ が表わす周期律表の第4、5および6族(族は無機化学命名法1990年規則による。)の遷移金属元素は、好ましくは周期律表4族の遷移金属元素、すなわちチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれ、特に好ましいのは、ジルコニウム、ハフニウムである。

上記式において、 $R^{15} \sim R^{24}$ が表わす炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、セチル基、フェニル基などが、またアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基などが、アルキルゲルミル基としてはトリメチルゲルミル基などが例示できる。上記のようなシクロペンタジエニル配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、 $n$ -ブチルシクロペンタジエニル基、 $t$ -ブチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、

ペンタメチルシクロペンタジエニル基等のアルキル置換シクロペンタジエニル基、また同様の置換基を有する、あるいは有さないインデニル基、フルオレニル基等が例示できる。

上記式において、 $R^{25}$ が表わすアルキレン基としては、メチレン基、  
5 エチレン基、プロピレン基、イソプロピリデン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、テトラヒドロピラン-4-イリデン基、ジフェニルメチレン基などが例示でき、またアルキルシリレン基としては、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基などを例示でき、またアルキルゲルミレン基としては、ジメチルゲルミレン基、ジフェニルゲルミ  
10 レン基などが例示できる。

上記式において、Y a 中の  $R^{26}$  および  $R^{27}$  の具体的例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、セチル基、フェニル基、ベンジル基等が挙げられる。

15 Y a の中では、 $-NR^{26}-$ 、 $-PR^{26}-$  型のリガンドが好ましい。

以下、一般式 (X I)、(X II)、(X III) で表される遷移金属化合物について Me がジルコニウムである場合の具体的な化合物を例示する。

一般式 (X I) で表される遷移金属化合物として、

ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド、  
20 ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、  
ビス(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロラ  
イド、  
25 ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
(シクロペンタジエニル)(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウ

ムジクロライド、

(シクロペンタジエニル) (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコ  
ニウムジクロライド、

5 (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロライド、  
(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、  
シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、  
シクロペンタジエニルジルコニウムトリメチル、

ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、  
ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリメチル等が挙げら  
10 れる。

また、一般式 (X II) で表される遷移金属化合物としては、  
ジメチルシリレンビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ  
クロライド、

15 イソプロピリデンビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ  
クロライド、

エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド、

エチレンビス (4, 5, 6, 7, -テトラヒドロ-1-インデニル) ジ  
ルコニウムジクロライド、

20 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコ  
ニウムジクロライド、

イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニ  
ウムジクロライド、

イソプロピリデン (t-ブチルシクロペンタジエニル) (t-ブチルイ  
ンデニル) ジルコニウムジクロライド、

25 イソプロピリデン (t-ブチルシクロペンタジエニル) (t-ブチルイ  
ンデニル) ジルコニウムジメチルジメチルシリレン-ビス {1-(2-

メチル-4-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-ナフチルインデニル) } ジルコニウムジクロライド等が例示できる。

また、一般式(XⅢ)で表される遷移金属化合物としては、  
エチレン(t-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)  
ジルコニウムジクロライド、  
エチレン(メチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジル  
コニウムジクロライド、  
ジメチルシリレン(t-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジ  
エニル) ジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリレン(t-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジ  
エニル) ジルコニウムジベンジル、  
ジメチルシリレン(ベンジルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエ  
ニル) ジルコニウムジベンジル、  
ジメチルシリレン(フェニルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエ  
ニル) ジルコニウムジクロライド等が例示できる。

ここでは、ジルコニウム化合物について具体的名称を挙げてその例を  
挙げたが、上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを  
ハフニウムあるいはチタニウムに代えた遷移金属化合物も本発明におい  
ては有用である。

また、本発明に係る遷移金属化合物の使用については、上述した遷移  
金属化合物から1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することが出  
来る。

本発明におけるオレフィン重合用の成分(a)、(b)、(c)中の

遷移金属化合物と第13族元素のモル比は重合時、遷移金属が第13族元素の0.01～10倍、好ましくは0.1～1倍である。重合時の遷移金属化合物の濃度は0.01～100ppmで行うことができる。好ましくは0.1～10ppmである。

5      本発明のオレフィン重合用触媒は、請求項記載の(a)、(b)および(c)を溶媒中およびもしくはモノマー存在下に接触させることにより用いられる。各成分の接触方法に特に制限はないが、不活性溶媒中で、成分(a)と成分(b)を接触させ、成分(c)と混合する方法が好ましい。

10      また、成分(a)、(b)、(c)を接触させた後に溶媒を留去して用いてもよい。また、炭化水素等の溶媒で洗浄してスラリーとして用いてもよいし、その後に溶媒を留去して用いてもよい。

15      このようにして調製した触媒は重合装置に添加される。この際、重合反応器中に前記の有機金属化合物を予め添加しておくことが好ましい。特に炭化水素溶媒による洗浄を行わない場合は、予め重合反応器中に有機金属化合物(例えば有機リチウム化合物)を添加しておくのが好ましい。

#### [触媒によるオレフィンの重合]

20      本発明においては、前記の触媒を用いた重合法および重合条件は特に制限はなく、例えば、溶液重合法、熔融重合法、スラリー重合法、懸濁重合、気相重合法等を挙げることができる。本発明の趣旨に沿えば、特に重合体が不均一系であるプロセスに有効である。具体的には、スラリー法、気相法を挙げることができる。

25      重合温度としては、-100～300℃、好ましくは0～150℃、重合圧力としては常圧～100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～50kg/cm<sup>2</sup>の範囲である。重合反応は回分式、半連続式、連続式いずれ



の方法を用いても行うことができる。更に、多段重合を行なうこともできる。

得られる重合体の分子量は、水素等の連鎖移動剤や重合温度により制御できる。

5      本発明において、重合好ましく使用される炭化水素系溶媒としては、例えば、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、メチルシクロペンタン、シクロペンタン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。  
10      これらの溶媒は1種を単独で、もしくは2種以上を混合して使用することができる。

重合に使用されるオレフィンとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、  
15      1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン等を挙げるることができる。さらに、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、ジビニルベンゼン、ジェンなどを挙げることのできる。

20      本発明においては、オレフィンの単独重合のみならず、例えば、エチレンとプロピレン、エチレンと1-ブテン等の共重合体を製造することもできる。

本発明の重合方法においては、本発明触媒を用いて予備重合を行なうことができる。予備重合法には特別制限はなく既知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンに限定はなく、上記オレフィン  
25      を用いることができる。予備重合温度は、通常-20～300℃、好ま

しくは $-10 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。溶媒としては、不活性炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマー等を用いることができる。好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

- 5      本発明のイオン性化合物担持担体を含む触媒は活性が高く、これを用いてスラリープロセス、気相プロセス等によりオレフィンの重合を行うと、粉体性状がよい重合体を得られ、重合体の反応器への付着がなくなる。

10                      発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、以下の例のみに限定されるものではない。なお、下記の例中、「%」は特に記載がない限り重量を基準とするものである。

- 15      実施例1：ジメチルアニリニウム4-トリクロロシリル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート〔イオン性化合物〕の製造

1-ブロモ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン3.85 g (1.86 mmol) をジエチルエーテル50 ml に溶解し、ドライアイス/変性アルコールバス中で冷却した。この溶液にn-ブチルリチウム1.6 mol / ℓ ヘキサン溶液10.5 ml を滴下し、30分攪拌し、1-ブロモ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼンのリチオ化物（2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルリチウム）を調製した。

上記リチオ化物を含有する反応溶液をトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン5.07 g (9.9 mmol) のヘキサン溶液200 ml に添加し、25℃で20分間攪拌したところ、生成物（A）が析出した。溶液層を

除去しヘキサンで洗浄後真空乾燥した。

前記生成物 (A) 1.66 g をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解し、ドライアイス／変性アルコールバス中で冷却した。この溶液に *n*-ブチルリチウム 1.6 mmol / ℓ ヘキサン溶液 1.5 ml を滴下し、45 分間攪拌した後、溶液を四塩化珪素 2.7 ml をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解した溶液に添加し、25℃で15分間攪拌した。さらにヘプタン 100 ml を添加し、テトラヒドロフランを留去した。ヘプタン層を除去し、ヘキサン洗浄後真空乾燥した。生成物をジクロロメタン 50 ml に溶解し、析出した塩化リチウムを除去後真空乾燥し生成物 (B) 1.65 g を得た。

生成物 (B) 1.65 g をジクロロメタン 30 ml に溶解し、ジメチルアニリニウムクロライド 0.31 g を添加し、25℃で5分間攪拌した。析出した塩化リチウムを除去し真空乾燥し、ジメチルアニリニウム 4-トリクロロシリル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルトリス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 1.7 g 得た。NMR 測定データ (その一部を以下に示す。) から、その構造が確認された。

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$  :  $\delta$  3.23(6H), 7.50(2H), 7.57(3H), 11.5(1H);  
 $^{19}\text{F NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$  :  $\delta$  -131.0, -131.6, -132.9, -163.4, -167.3。

実施例 2 : ジメチルアニリニウム 4-ジメチルクロロシリル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルトリス (ペンタフルオロフェニル) ボレート [イオン性化合物] の製造

1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン 7.5 g (50 mmol) をジエチルエーテル 50 ml に溶解し、ドライアイス／変性アルコール中で冷却した。この溶液に *n*-ブチルリチウム 1.6 mmol / ℓ ヘキサン溶

液31.3mlを滴下し、30分間攪拌した。得られた溶液をトリス（ペン  
タフルオロフェニル）ボランの2.9%イソパラフィン溶液883ml  
（50mmol）に添加し、25℃で30分間攪拌した。この際、生成  
物（C）が析出した。溶液層を除去し、ヘキサンで洗浄後真空乾燥した。  
5 得られた生成物（C）をジエチルエーテルで再結晶した（収量34.5g）。

生成物（C）8.44g（9.5mmol）をテトラヒドロフラン30ml  
に溶解し、ドライアイス／変性アルコールバス中で冷却した。この溶液  
にn-ブチルリチウム1.6mol/lヘサン溶液6.25mlを滴下し、45  
分間攪拌した後、ジメチルジクロロシラン12ml（10mmol）を  
10 溶解したテトラヒドロフラン50mlに添加し、25℃で30分間攪拌  
した。攪拌後、ヘプタン100mlを添加し、テトラヒドロフランを留  
去した。ヘプタン層を除去し、ヘキサン洗浄後真空乾燥した。得られた  
生成物をジクロロメタン30mlに溶解し、N,N-ジメチルアニリン  
塩酸塩2.99g（19.0mmol）のジクロロメタン溶液20mlを添加し、  
15 30分間攪拌し、析出した塩化リチウムを除去し真空乾燥した。ジメチ  
ルアニリニウム4-ジメチルクロロシリル-2, 3, 5, 6-テトラフ  
フルオロフェニルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート1.6gを得  
た。NMR測定データ（その一部を以下に示す。）から、その構造が確  
認された。

20  $^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$  :  $\delta$  0.77(6H), 3.23(6H), 7.50(2H),  
7.57(3H), 11.5(1H) ;  
 $^{19}\text{F NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$  :  $\delta$  -128.6, -129.1, -130.0, -159.8,  
-163.6。

25 実施例3：ジメチルアニリニウム4-（8-（ジメチルクロロシリル）  
オクチルジクロロシリル）-2, 3, 5, 6-テトラフルオ

ロフェニルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート〔イオン性化合物〕の製造

ジメチルジクロロシランの代わりに1，8－ビス（ジメチルクロロシリル）オクタンを用いた以外は実施例2と同様にして、ジメチルアニリニウム4－（8－（ジメチルクロロシリル）オクチルジクロロシリル）－2，3，5，6－テトラフルオロフェニルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 2.3 gを得た。

比較例1：ジメチルアニリニウム4－ジメチルクロロシリルフェニルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート〔イオン性化合物〕の製造

1，2，4，5－テトラフルオロベンゼンの代わりに1，4－ジブロモベンゼンを用いた以外は実施例2と同様にして、目的物であるジメチルアニリニウム4－ジメチルクロロシリルフェニルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 0.8 gを得た。

実施例4：実施例1の化合物からのオレフィン重合用触媒成分の調製

ジクロロメタン30 mlに150℃、0.5 mmHgで4時間乾燥したシリカ0.5 gを添加し、実施例1で得られた担体結合性官能基を有するイオン性化合物56  $\mu\text{mol}/\text{ml}$ のジクロロメタン溶液6 mlを攪拌下に添加し、2時間還流した。これを40℃のジクロロメタン20 mlで3回洗浄し真空乾燥した。

得られたオレフィン重合用触媒成分について、誘導結合高周波プラズマ（ICP）分光分析によりホウ素含有量を測定した結果、触媒成分1 g当たり実施例1のイオン性化合物が0.25 mmolの割合で担持されていることが確認された。また、担持後にシリカ表面の水酸基量を、シリ

カ表面の水酸基とトリエチルアルミニウムとの反応の結果生じるエタン量を測定することにより定量したところ、シリカ分の水酸基がおよそ 0.25 mmol / g 減少していることが確認された。この結果から、シリカに担持されたイオン性化合物は実質的にすべてがシリカ表面の水酸基と反応していることがわかる。なお、反応溶媒に用いたジクロロメタンの気相を水に接触させた後、これを炭酸ナトリウムで中和し、クロム酸カリウムを指示薬として、硝酸銀水溶液で滴定することにより、イオン性化合物とシリカの反応時に塩化水素が発生していることが確認された。

このようにして得られたオレフィン重合用触媒成分を沸騰ジクロロメタンにより 3 回洗浄したが、イオン性化合物の担持量は殆ど変化せず、イオン性化合物と担体との結合が十分に強固なものであることが確認された。

実施例 5 : 実施例 2 の化合物からのオレフィン重合用触媒成分の調製

担体結合性官能基を有するイオン性化合物として、実施例 2 の化合物を用いた以外は実施例 4 と同様にしてオレフィン重合用触媒成分を調製した。イオン性化合物の担持量は 0.27 (mmol イオン性化合物 / g 触媒成分) であった。

20 実施例 6 : 実施例 3 の化合物からのオレフィン重合用触媒成分の調製

担体結合性官能基を有するイオン性化合物として、実施例 3 の化合物を用いた以外は実施例 4 と同様にしてオレフィン重合用触媒成分を調製した。イオン性化合物の担持量は 0.23 (mmol イオン性化合物 / g 触媒成分) であった。

25 比較例 2 : 比較例 1 の化合物からのオレフィン重合用触媒成分の調製

担体結合性官能基を有するイオン性化合物として、比較例 1 の化合物を用いた以外は実施例 4 と同様にしてオレフィン重合用触媒成分を調製した。イオン性化合物の担持量は 0.17 (mmol イオン性化合物 / g 触媒成分) であった。

5

#### 比較例 3 : 比較用オレフィン重合用触媒成分の調製

担体結合性官能基を有するイオン性化合物の代わりに、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを用いた以外は実施例 4 と同様にして比較用オレフィン重合用触媒成分を調製した。得られたオレフィン重合用触媒成分のイオン性化合物の担持量は 0.005 (mmol イオン性化合物 / g 触媒成分) 未満であった。

10

#### 実施例 7 : 実施例 4 の触媒成分からのオレフィン重合用触媒の調製とオレフィンの重合

15

##### 〔触媒の調製〕

20

rac-エチレン-ビスインデニルジルコニウムジクロライド (以下、EBIZ と略記する。) 0.5 mmol / ℓ トルエン溶液 4 ml とトリイソブチルアルミニウム 0.5 mmol / ℓ トルエン溶液 0.2 ml とを接触させ、これに実施例 4 のオレフィン重合用触媒成分 30 mg を添加し 2 分間攪拌後、トルエンを除去し、ヘキサン 5.0 ml を加えてヘキサンスラリーとした。

##### 〔プロピレンの重合〕

25

1.5 ℓ オートクレーブにトリイソブチルアルミニウムの 0.5 mmol / ℓ ヘキサン溶液 6 ml とプロピレン 8 mmol を仕込み、50℃に昇温した後、上述のスラリー状オレフィン重合用触媒を添加し 60 分間重合した。重合活性は 85000 g / g 錯体 / h、2000 g / g 触媒 / h であった。

結果を表1に示す。得られた重合体の嵩密度は  $0.40 \text{ g/ml}$  と高く、重合体の器壁への付着はなかった。

実施例8：実施例4の触媒成分からのオレフィン重合用触媒の調製とオ  
レフィンの重合

〔触媒の調製〕

実施例5のオレフィン重合用触媒成分  $30 \text{ mg}$  をトリイソブチルアルミニウム  $0.5 \text{ mol/l}$  トルエン溶液  $1.0 \text{ ml}$  と接触させこれに EBI  $0.5 \text{ mol/l}$  トルエン溶液  $4.0 \text{ ml}$  を添加し、3分間攪拌後、上澄みを除去し、トルエン  $5 \text{ ml}$  で洗浄し、ヘキサン  $5.0 \text{ ml}$  を加えヘキサンスラリーとした。

〔プロピレンの重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は実施例9と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表1に示す。

〔プロピレンとエチレンの共重合〕

$5 \text{ l}$  オートクレープにトリイソブチルアルミニウムの  $0.5 \text{ mol/l}$  ヘキサン溶液  $6 \text{ ml}$  とプロピレン  $8 \text{ mol}$  を仕込み、 $50^\circ\text{C}$  に昇温後エチレン分圧  $1 \text{ kg/cm}^2$  になるように加圧し、これに上述のオレフィン重合用触媒を添加し30分間重合した。結果を表2に示す。重合活性は  $130000 \text{ g/g 錯体/h/atm}$ 、 $10000 \text{ g/g 触媒/h}$  であった。得られた重合体は顆粒状であり、嵩密度は  $0.35 \text{ g/ml}$  と高く反応器への重合体の付着はなかった。

〔エチレンの重合〕

$1.5 \text{ l}$  オートクレープにトリイソブチルアルミニウムの  $0.5 \text{ mol/l}$  トルエン溶液  $8 \text{ ml}$ 、オレフィン重合用触媒  $100 \text{ mg}$ 、イソブタン  $700 \text{ ml}$  を仕込み、 $70^\circ\text{C}$  に昇温後エチレン分圧  $10 \text{ kg/cm}^2$  で



30分間重合した。重合活性は $150000\text{ g/g 錯体/h/atm}$ 、 $1000\text{ g/g 触媒/h/atm}$ であった。結果を表3に示す。得られた重合体の嵩密度は $0.35\text{ g/ml}$ と高く反応器への重合体の付着はなかった。

5 実施例9：実施例4の触媒成分からのオレフィン重合用触媒の調製とオレフィンの重合

〔触媒の調製〕

上澄み除去、トルエン洗浄、ヘキサンスラリー化を行わなかった以外は実施例8と同様にしてオレフィン重合用触媒を調製した。

10 〔プロピレンの重合〕

1.5ℓオートクレープにn-ブチルリチウム $0.1\text{ mol/ℓ}$ ヘキサン溶液1mlとプロピレン $8\text{ mol}$ を仕込み、 $50^\circ\text{C}$ に昇温後、上述のオレフィン重合用触媒を添加し、60分間重合した。結果を表1に示す。得られた重合体は、顆粒状であり、反応器への重合体の付着はなかった。

15 〔プロピレンとエチレンの共重合〕

1.5ℓオートクレープにn-ブチルリチウムの $0.1\text{ mol/ℓ}$ ヘキサン溶液 $1.0\text{ ml}$ とプロピレン $8\text{ mol}$ を仕込み、 $50^\circ\text{C}$ に昇温後エチレン分圧が $1.0\text{ kg/cm}^2$ になるように加圧し、これに上述のオレフィン重合触媒を添加し、30分間重合した。結果を表2に示す。得られた重合体は顆粒状であり、重合体の反応器への付着はなかった。

20 〔エチレンの重合〕

1.5ℓオートクレープにn-ブチルリチウムの $0.1\text{ mol/ℓ}$ ヘキサン溶液 $1.0\text{ ml}$ とイソブタン $700\text{ ml}$ を仕込み、 $70^\circ\text{C}$ に昇温後エチレン分圧が $10.0\text{ kg/cm}^2$ になるように加圧し、上述のオレフィン重合用触媒を添加し、60分間重合した。結果を表3に示す。得られた重合体は顆粒状であり、反応器への重合体の付着はなかった。

25

実施例 10 : 実施例 5 の触媒成分からのオレフィン重合用触媒の調製と  
オレフィンの重合

〔触媒の調製〕

- 5 実施例 5 のオレフィン重合用触媒成分を用いた以外は、実施例 8 と同様にオレフィン重合用触媒を調製した。

〔プロピレンの重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例 8 のプロピレン重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表 1 に示す。

- 10 〔プロピレンとエチレンの共重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例 8 のプロピレンとエチレンの共重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表 2 に示す。

〔エチレンの重合〕

- 15 上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例 8 のエチレンの重合と同様に行った。結果を表 3 に示す。

実施例 11 : 実施例 6 の触媒成分からのオレフィン重合用触媒の調製と  
オレフィンの重合

- 20 〔触媒の調製〕

実施例 6 のオレフィン重合用触媒成分を用いた以外は、実施例 8 と同様にオレフィン重合用触媒を調製した。

〔プロピレンの重合〕

- 25 上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例 8 のプロピレンの重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表 1 に示す。

〔プロピレンとエチレンの共重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例 8 のプロピレンとエチレンの共重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表 2 に示す。

〔エチレンの重合〕

- 5 上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例 8 のエチレンの重合と同様に行った。結果を表 3 に示す。

実施例 12 : 実施例 4 の触媒成分からのオレフィン重合用触媒の調製と  
オレフィンの重合

- 10 〔触媒の調製〕

E B I Z の代わりに *rac*-イソプロピリデン (3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル) {1-(3-*t*-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロライド (以下、C T I T Z と略記する。) を用いた以外は実施例 8 と同様にしてオレフィン重合用触媒を調製した。

- 15 〔プロピレンの重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例 8 のプロピレン重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表 1 に示す。

〔プロピレンとエチレンの共重合〕

- 20 上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例 8 のプロピレンとエチレンの共重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表 2 に示す。

〔エチレンの重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例 8 のエチレンの重合と同様に行った。結果を表 3 に示す。

- 25

実施例 13 : 実施例 4 の触媒成分からのオレフィン重合用触媒の調製と

## オレフィンの重合

## 〔触媒の調製〕

EBIZの代わりにrac-ジメチルシリレンービス {1-(2-メ  
チル-4-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロライド (以下、2  
5 MBIZと略記する。) を用いた以外は実施例8と同様にしてオレフィ  
ン重合用触媒を調製した。

## 〔プロピレンの重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のプロピレン  
重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表1に示す。

## 10 〔プロピレンとエチレンの共重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のプロピレン  
とエチレンの共重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果  
を表2に示す。

## 〔エチレンの重合〕

15 上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のエチレンの  
重合と同様に行った。結果を表3に示す。

実施例14：実施例4の触媒成分からのオレフィン重合用触媒の調製と  
オレフィンの重合

## 20 〔触媒の調製〕

EBIZの代わりにrac-ジメチルシリレンービス {1-(2-メ  
チル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロライド (以下、  
2 MPIZと略記する。) を用いた以外は実施例8と同様にしてオレフ  
イン重合用触媒を調製した。

## 25 〔プロピレンの重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のプロピレン

の重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表1に示す。

〔プロピレンとエチレンの共重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のプロピレンとエチレンの共重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表2に示す。

〔エチレンの重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のエチレンの重合と同様に行った。結果を表3に示す。

10 実施例15：実施例4の触媒成分からのオレフィン重合用触媒の調製と  
オレフィンの重合

〔触媒の調製〕

EBIZの代わりにrac-ジメチルシリレンービス{1-(2-メチル-4-ナフチルインデニル)}ジルコニウムジクロライド(以下、2MNIZと略記する。)を用いた以外は実施例8と同様にしてオレフィン重合用触媒を調製した。

〔プロピレンの重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のプロピレンの重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表1に示す。

20 〔プロピレンとエチレンの共重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のプロピレンとエチレンの共重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表2に示す。

〔エチレンの重合〕

25 上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のエチレンの重合と同様に行った。結果を表3に示す。

比較例 4 : 比較例 3 の触媒成分からのオレフィン重合用触媒の調製とオレフィンの重合

〔触媒の調製〕

5 比較例 3 のオレフィン重合用触媒成分を用いた以外は、実施例 8 と同様にオレフィン重合用触媒を調製した。

〔プロピレンの重合〕

10 上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例 8 のプロピレンの重合と同様に行った。結果を表 1 に示す。重合活性は殆ど認められなかった。

〔プロピレンとエチレンの共重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例 8 のプロピレンとエチレンの共重合と同様に行った。結果を表 2 に示す。重合活性は殆ど認められなかった。

15 〔エチレンの重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例 8 のエチレンの重合と同様に行った。結果を表 3 に示す。重合活性は殆ど認められなかった。

20 比較例 5 : 比較用オレフィン重合用触媒の調製とオレフィンの重合

〔触媒の調製〕

25 E B I Z 0.5mmol/ℓ トルエン溶液 4ml とトリイソブチルアルミニウム 0.5mmol/ℓ トルエン溶液 0.2ml とを接触させ、これに N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 1mmol/ℓ トルエン溶液 2ml を加え 2 分間攪拌後、トルエン 30ml とシリカ (450℃で 4 時間乾燥) 0.5 g を添加し 5 分間攪

拌した。トルエンを除去しヘキサン洗浄後ヘキサンスラリーとした。

〔プロピレンの重合〕

1.5ℓ オートクレープにトリイソブチルアルミニウムの 0.5mol /  
ℓ ヘキサン溶液 6 ml とプロピレン 8 mol を仕込み、50℃に昇温し  
5 た後、上述の重合用触媒を添加し30分間重合した。重合活性は7400 g  
/ g 錯体 / h、130 g / g 触媒 / hであった。結果を表1に示す。得  
られた重合体の嵩密度は0.12 g / ml と低く、微粉であり、重合体の器  
壁への付着があった。

〔プロピレンとエチレンの共重合〕

10 上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のプロピレン  
とエチレンの共重合と同様に行った。結果を表2に示す。得られた重合  
体は微粉であり、反応器への重合体の付着があった。

〔エチレンの重合〕

15 上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のエチレンの  
重合と同様に行った。結果を表3に示す。

比較例6：比較例2の触媒成分からのオレフィン重合用触媒の調製とオ  
レフィンの重合

〔触媒の調製〕

20 比較例2のオレフィン重合用触媒成分を用いた以外は、実施例8と同  
様にしてオレフィン重合用触媒を調製した。

〔プロピレンの重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のプロピレン  
の重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表1に示す。

25 〔プロピレンとエチレンの共重合〕

上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のプロピレン

とエチレンの共重合と同様に行った。顆粒状の重合体を得られた。結果を表2に示す。

〔エチレンの重合〕

5 上述のオレフィン重合用触媒を用いた以外は、実施例8のエチレンの重合と同様に行った。結果を表3に示す。

表1：プロピレンの重合

実施例	重合活性		嵩密度 g/ml	重合体付着
	gPP/錯体/h	gPP/触媒/h		
7	85000	2000	0.40	無し
8	30000	600	0.41	無し
9	66000	1700	0.40	無し
10	100000	7000	0.43	無し
11	62000	3300	0.39	無し
12	55000	3000	0.40	無し
13	31000	1700	0.40	無し
14	20000	1500	0.35	無し
15	40000	2000	0.40	無し
比較例4	0	0	—	—
比較例5	7400	130	0.12	有り
比較例6	5000	300	0.37	無し



表2：プロピレンとエチレンの共重合

実施例	重合活性		嵩密度 g/ml	重合体付着
	g PP/mmol 錯体/ h	g PP/ g 触媒/ h		
8	130000	10000	0.35	無し
9	260000	11000	0.35	無し
10	320000	29000	0.35	無し
11	160000	10000	0.37	無し
12	380000	6300	0.32	無し
13	230000	13000	0.33	無し
14	310000	21000	0.3	無し
15	100000	7000	0.39	無し
比較例4	0	0	—	—
比較例5	30000	3000	0.13	有り
比較例6	20000	2000	0.35	無し

表3：エチレンの共重合

実施例	重合活性		高密度 g/ml	重合体付着
	gPE/mmol 錯体/h/atm	gPE/ g触媒/ h/atm		
8	150000	1000	0.35	無し
9	100000	2000	0.32	無し
10	70000	1200	0.32	無し
11	75000	1500	0.35	無し
12	70000	600	0.31	無し
13	70000	1000	0.31	無し
14	11000	1300	0.34	無し
15	60000	550	0.35	無し
比較例4	0	0	—	—
比較例5	80000	200	0.15	有り
比較例6	8000	140	0.33	無し

## 産業上の利用可能性

本発明のイオン性化合物は、担体、有機金属化合物および周期律表第4～6族の遷移金属化合物との組み合わせにより、スラリープロセス、気相プロセス等によるオレフィンの重合触媒成分として有用である。本発明のイオン性化合物から担体との結合性に優れた触媒が得られ、粉体性状がよく反応器内壁への生成物の付着の問題のないポリオレフィンの製造が可能である。

本発明の触媒は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、シクロペンテン、シクロヘプテン、

ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、  
さらに、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、ジ  
ビニルベンゼン、ジエンなどの幅広い種類のポリマーの製造に有用であ  
る。

5

10

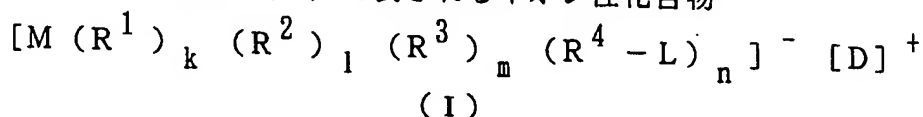
15

20

25

## 請求の範囲

1) 以下の一般式 (I) で表されるイオン性化合物

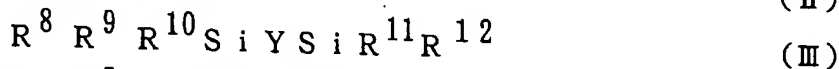
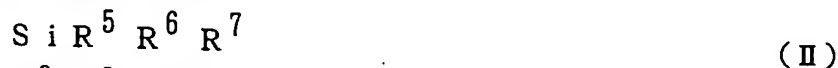


5 (式中、Mは第13族の元素であり、

$R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は各々同一でも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、置換炭化水素基、アルコキシド基またはハロゲン原子であり、

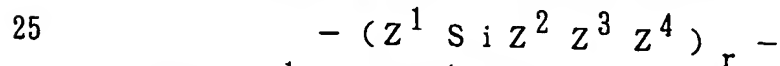
10  $R^4$  は炭素数1～20のアルキレン基、置換アルキレン基、置換フェニレン基、シラニレン基、置換シラニレン基、シラアルキレン基、置換シラアルキレン基、オキサシラニレン基、置換オキサシラニレン基、オキサシラアルキレン基であり、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ は、それぞれ0または1～3の整数、 $n$ は1～4の整数で、 $k+l+m+n=4$ であり、

15  $R^4-L$  は、 $L$  が  $R^4$  に化学的に結合している、以下の一般式 (II) または一般式 (III)



20 (式中、 $R^5 \sim R^{12}$  は、各々同一でも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、置換炭化水素基、アルコキシド基、ハロゲン原子であり、それぞれ  $Si$  に化学的に結合しており、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  のうちの少なくとも一つ、および  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  のうち少なくとも一つはハロゲン原子であり、

$Y$  は、 $-O-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、置換アルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基、または



(式中、 $Z^1$  および  $Z^4$  は各々同一でも異なってもよく、アルキレ

ン基、置換アルキレン基、フェニレン基もしくは置換フェニレン基、  
O-、オキシアリレン基、置換オキシアリレン基、オキシフェニ  
レン基または置換オキシフェニレン基を表わし、 $Z^2$  および  $Z^3$  は各々同  
5 フェニル基もしくは置換フェニル基であり、 $r$  は1以上の整数を表わ  
す。)で示される基であり、

$n$ が2以上の場合、各々の  $R^4 - L$  は各々同一でも異なっているもよ  
く、

10  $D$ は、カルボニウム、アニリニウム、アンモニウム、フェロセニウム、  
フォスフォニウム、ナトリウム、カリウムおよびリチウムから選択され  
る1価のカチオンを表わす。 )。

2)  $n$ が1である請求の範囲第1項に記載のイオン性化合物。

15 3)  $M$ がホウ素である請求の範囲第1項に記載のイオン性化合物。

4)  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  が、各々ペンタフルオロフェニル基である  
請求の範囲第1項に記載のイオン性化合物。

20 5)  $L$ がハロゲン化シリル基、ハロゲン化置換シリル基、ハロゲン化  
シラアルキル基、ハロゲン化置換シラアルキル基、ハロゲン化オキサシ  
リル基、ハロゲン化置換オキサシリル基またはハロゲン化オキサシラア  
ルキル基である請求の範囲第1項に記載の化合物。

25 6)  $R^4$  が置換フェニレン基である請求の範囲第1項に記載のイオン  
性化合物。

7)  $R^4$  が 2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニレン基である請求の範囲第 6 項に記載のイオン性化合物。

8) L がトリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基またはジメチルクロロシリル基である請求の範囲第 1 項に記載のイオン性化合物。

9) D がアニリニウムイオンである請求の範囲第 1 項に記載のイオン性化合物。

10) 10) 下記 (1) ~ (4) で示される成分 :

(1) 一般式 (IV)



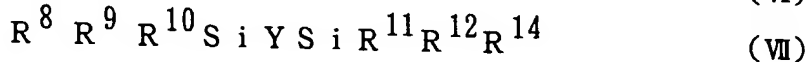
(式中、 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立して水素原子または臭素原子を表わし、 $R^4$  は請求の範囲第 1 項の記載と同じ意味を表わす。) で示される化合物 ;

(2) 一般式 (V)



(式中の記号は請求の範囲第 1 項の記載と同じ意味を表わす。)

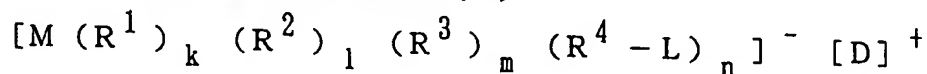
(3) 一般式 (VI) または一般式 (VII)



(式中の記号は請求の範囲第 1 項の記載と同じ意味を表わす。) ; および

(4) 1 価のカチオンの塩化物 ;

を用いることを特徴とする一般式 (I)



(I)

(式中の記号は請求の範囲第1項の記載と同じ意味を表わす。)で示されるイオン性化合物の製造方法。

5 11) (イ) 一般式 (IV)

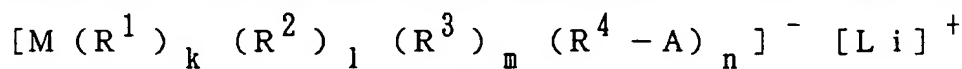


(式中の記号は、請求の範囲第10項の記載と同じ意味を表わす。)で示される化合物の3位および/または6位の臭素または水素を有機リチウムによりリチウムに置換してリチウム置換物を得る工程;

10 (ロ) 前記リチウム置換物を一般式 (V)



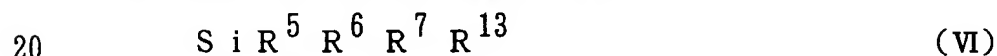
(式中の記号は請求項の範囲第10項の記載と同じ意味を表わす。)で示される第13族元素含有化合物と反応させることにより一般式 (VIII)



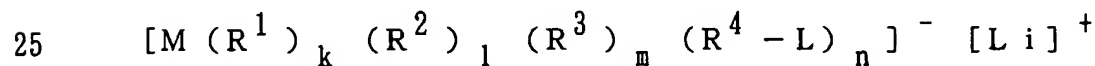
15 (VIII)

(式中、AはR<sup>4</sup>と化学的に結合している、水素または臭素である。)で示されるリチウム化合物を得る工程;

(ハ) 前記一般式 (VIII) の化合物を有機リチウムによりリチオ化し、下記一般式 (VI) または一般式 (VII)



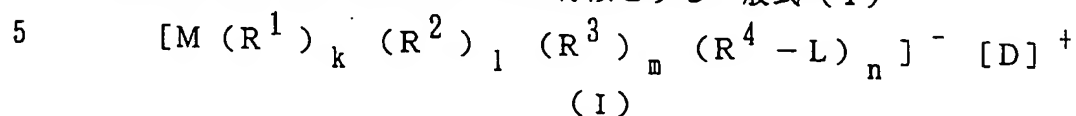
(式中の記号は請求の範囲第1項の記載と同じ意味を表わす。)で示されるケイ素化合物と反応させることにより一般式 (IX)



(IX)

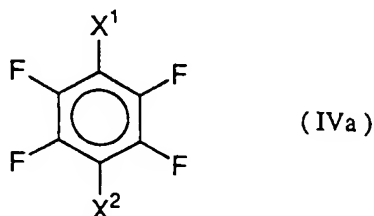
(式中、Lは請求の範囲第1項の記載と同じ意味を表わす。)で示される化合物を得る工程; および

(二) 前記一般式 (IX) で示される化合物を1価のカチオンの塩化物と反応させる工程; を含むことを特徴とする一般式 (I)



(式中の記号は請求の範囲第1項の記載と同じ意味を表わす。)で示されるイオン性化合物の製造方法。

10 12) 前記一般式 (IV) で表される化合物が、一般式 (IVa)

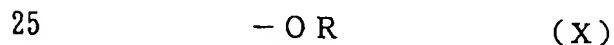


(式中の記号は、請求の範囲第10項の記載と同じ意味を表わす。)で表される化合物である請求の範囲第11項または第12項に記載のイオン性化合物の製造方法。

20

13) 請求の範囲第1項に記載のイオン性化合物が担体に化学的に結合しているオレフィン重合用触媒成分。

14) 担体が一般式 (X)



(式中、Rは水素原子、C1~20のアルキル基、アルキル金属または



アミンである。)で示される官能基を有する固体である請求の範囲第13項に記載のオレフィン重合用触媒成分。

5 15) 担体が水酸基を有する固体である請求の範囲第14項に記載のオレフィン重合用触媒成分。

16) 担体がシリカ、アルミナまたはそれらの混合物である請求の範囲第13項に記載のオレフィン重合用触媒成分。

10 17) 下記の成分

(a) 請求の範囲第13項に記載のオレフィン重合用触媒成分、

(b) 有機金属化合物、および

(c) 周期律表第4、5または6族の遷移金属化合物を必須成分とするオレフィン重合用触媒。

15

18) 周期律表第4、5または6族の遷移金属化合物がメタロセンである請求の範囲第17項に記載のオレフィン重合用触媒。

20

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01514

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. Cl <sup>6</sup> C07F7/02, 7/04, 7/12, 7/18, C08F4/658, 10/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl <sup>6</sup> C07F7/02, 7/04, 7/12, 7/18, C08F4/658, 10/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PEKKA SORMUNEN et al., Modification of olefin polymerization catalysts II., Journal of Organometallic Chemistry, 27 January 1987, Vol. 319, No. 3, pages 327-332, especially Scheme 1-2, Table 1	1 - 18
A	Chemical Abstracts, Vol. 89, No. 13, 25 September 1978 (Columbus, OH, USA), page 962, left column, the abstract No. 109944z, DD 128638 A (Akademie der Wissenschaften der DDR) 30.11.77	1 - 18
A	Chemical Abstracts, Vol. 92, No. 21, 26 May 1980 (Columbus, OH, USA), page 664, right column, the abstract No. 181249f, Beachley, O.T., Jr. et al., "Preparation and properties of ((trimethylsilyl)methyl)gallium(III) compounds." Inorg. Chem. 1980, 19(4), 1021-5 (Eng)	1 - 18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search September 3, 1996 (03. 09. 96)		Date of mailing of the international search report September 17, 1996 (17. 09. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C 07 F 7/02, 7/04, 7/12, 7/18, C 08 F 4/658, 10/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C 07 F 7/02, 7/04, 7/12, 7/18, C 08 F 4/658, 10/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	PEKKA SORMUNEN et al., Modification of olefin polymerization catalysts II., Journal of Organometallic Chemistry, 27 January 1987, Vol. 319, No. 3, pages 327-332, especially Scheme 1-2, Table 1	1-18
A	Chemical Abstracts, Vol. 89, No. 13, 25 September 1978 (Columbus, OH, USA), page 962, left column, the abstract No. 109944z, DD 128638 A (Akademie der Wissenschaften der DDR) 30.11.77	1-18
A	Chemical Abstracts, Vol. 92, No. 21, 26 May 1980 (Columbus, OH, USA), page 664, right column, the abstract No. 181249f, BEACHLEY, O. T., Jr. et al., 'Preparation and properties of ((trimethylsilyl)methyl)gallium(III) compounds.' Inorg. Chem. 1980, 19(4), 1021-5 (Eng)	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.09.96

国際調査報告の発送日

17.09.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4H

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3444